Messungen von Potentialdifferenzen

mittelst Strahlelektroden.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

am 11. October 1893

VON

Heinrich Hartmann

aus Berlin.

OPPONENTEN:

Hr. Cand. phil. R. Möller.
- Dr. phil. E. Röber.
- Dr. med. G. Violet.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstr. 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0044

Seinen geliebten Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

§ 1. Einleitung.

Unsere Kenntnis von dem System der in einer galvanischen Kette vorhandenen Potentialdifferenzen ist noch sehr beschränkt. Wenn auch die Bestimmung der gesamten elektromotorischen Kraft einer Kette in verschiedener Weise leicht vorzunehmen ist, so versagen doch die gebräuchlichen Messmethoden, sobald man sie auf die Ermittelung der einzelnen Potentialdifferenzen zwischen Metall und Elektrolyt oder zwischen verschiedenen Elektrolyten anwenden will.

Nur die Methode der Tropfelektroden scheint die Messung der zuletzt angeführten Einzelbeträge dadurch zu ermöglichen, dass in einer Kette die eine der vorhandenen Potentialdifferenzen zwischen Metall und Elektrolyt eliminiert wird. Das Verfahren gründet sich auf eine von Herrn von Helmholtz[1]) gezogene Schlussfolgerung, nach der eine isolierte Quecksilbermasse, welche hinreichend schnell in einen Elektrolyten abtropft, dasselbe Potential mit diesem haben müsse, wenn das Quecksilber leitend, durch die tropfende Spitze, mit dem Elektrolyten verbunden wird. Denn die Ausbildung einer Doppelschicht an einem fallenden Tropfen erfolge zu langsam, im Verhältnis zur Tropfgeschwindigkeit, um eine merkliche Potentialdifferenz vor Ablösung des Tropfens entstehen zu lassen. Weiter hat Herr von Helmholtz[2]) bewiesen, dass der Potentialdifferenz Null an der Grenze des abtropfenden Quecksilbers und des Elektrolyten ein Maximum der Oberflächenspannung des Quecksilbers entsprechen muss, falls man voraussetzt, „dass die Kräfte, unter

[1]) H. v. Helmholtz, Ges. Abh. I, S. 925. — Berl. Acad. Ber. vom 3. XI. 1881.

[2]) H. v. Helmholtz, Ges. Abh. I, S. 931.

deren Einfluss sich die Grenzschichten bilden, conservative Kräfte seien und die dabei eintretenden Änderungen daher vollkommen reversibel".

Hat man also eine galvanische Kette mit einem einzigen Elektrolyten, deren Endleiter aus Quecksilber bestehen — der eine in Form einer Tropfelektrode —, so müsste man am Elektrometer direct die Potentialdifferenz zwischen dem ruhenden Quecksilber und dem Elektrolyten messen können. Kennt man dann diese Grösse, so ist es durch passende Versuchscombinationen leicht möglich, auch zur Ermittelung einzelner Potentialdifferenzen zwischen Elektrolyten fortzuschreiten.

Herr Ostwald[3]) hat jene Schlussfolgerungen einer experimentellen Prüfung unterzogen. Er liess aus zwei isolierten Trichterröhren mit sehr feinen Ausflussspitzen Quecksilber in einen Elektrolyten tropfen und verband die eine Trichterröhre mit einer Erdleitung, die andere mit dem nicht abgeleiteten Pol eines Elektrometers. Sollte die Theorie bestätigt werden, so hätte das Elektrometer in Ruhe bleiben müssen; es ergab aber Potentialdifferenzen zwischen den beiden Trichterröhren in einer Höhe bis zu 0,1 Volt. Nun stellte Herr Ostwald folgenden Versuch an. Ein mit verdünnter Schwefelsäure beschicktes Lippmannsches Capillarelektrometer wurde mit einem Tropftrichter leitend verbunden, der sich in Schwefelsäure von der nämlichen Concentration entlud. Das abgeflossene Quecksilber war an eine Erdleitung angeschlossen. Nun wurden zwischen Elektrometer und Tropftrichter positive und negative elektromotorische Kräfte eingeschaltet, wodurch in beiden Fällen der Elektrometermeniskus sank, allerdings erst, wenn jene Kräfte ziemlich bedeutend, nämlich etwa + 0,05 resp. — 0,1 Volt waren. Dass in beiden Fällen ein Sinken des Meniskus eintrat, bewies, dass nahezu die Oberflächenspannung des Quecksilbers ihr Maximum erreicht haben musste, dem nach der Theorie die Potentialdifferenz Null entspricht. Dass jener Maximalwert nicht vollständig erreicht war, schloss aber Herr Ostwald daraus, dass für eingeschaltete positive elektromotorische Kräfte das Sinken des Meniskus viel früher eintrat, als für die entsprechenden negativen, in Verbindung mit einem andern älteren Versuchser-

[3]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie I, S. 583 (1887).

gebnisse, wonach die Curve, welche die Oberflächenspannung als Function der elektromotorischen Kraft angiebt, nahezu symmetrisch zur Maximumordinate liegt. Übrigens fand Herr Ostwald, dass sich für jede Ausflussspitze ein bestimmter Druck ermitteln liess, bei dem die Entladung am vollständigsten stattfand; niedere, sowie auch höhere Drucke führten eine Verschlechterung herbei.

Es hat dann Herr Paschen[4]) diese Tropfelektroden derart modificiert, dass er den Quecksilberstrahl mit einer erheblichen Geschwindigkeit an der Stelle die Oberfläche des Elektrolyten durchsetzen lässt, wo sich eben die Auflösung in Tropfen vollzieht. Es soll dann jeder Tropfen nur so kurze Zeit gleichzeitig mit dem Strahl und dem Elektrolyten in leitender Verbindung sein, dass sich inzwischen noch keine Doppelschicht ausbilden konnte. Dadurch will Herr Paschen erreichen, dass beim Beginn einer Ladung die Tropfen schon abgelöst sind. Mit den Anschauungen der modernen Theorie der Lösungen denkt er sich nämlich die Ladung des Quecksilbers im Elektrolyten mit gewisser Geschwindigkeit durch die Wirkung der Ionen entstehen und es handelt sich darum, dieser Geschwindigkeit durch einen sehr schnell fliessenden Strahl bez. sehr schnelles Abtropfen zuvorzukommen, damit auf die angegebene Weise die Bildung einer Doppelschicht gar nicht erfolgen kann. In der That ergaben sich oberhalb einer gewissen Tropfgeschwindigkeit constante Resultate, so dass damit Herrn Paschen das Problem gelöst erschien.

Auf der andern Seite hat die theoretische Forschung aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen und den Gasgesetzen, gestützt auf die Energieprincipien, die Potentialdifferenzen zwischen gewissen elektrolytischen Lösungen von vornherein berechnen gelehrt. So bestimmte, wie wir noch weiter sehen werden, Herr Nernst[5]) u. A. den Betrag der elektromotorischen Kraft an der Grenzfläche zweier verschieden concentrierter Lösungen desselben Elektrolyten und Herr Planck[6]) hat, unter strengerer Begründung der Nernstschen Berechnungsweise, die

---

[4]) F. Paschen, Wied. Ann. 41, S. 42 (1890).
[5]) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie IV, S. 129 (1889).
[6]) M. Planck, Wied. Ann. 39, S. 161 (1890) und 40, S. 561 (1890).

Untersuchungen auf mehrere Lösungen entweder desselben oder verschiedener Elektrolyten ausgedehnt.

Die Resultate des Herrn Paschen stehen nun mit den Ergebnissen der Theorie nicht in Übereinstimmung und es erschien deshalb bei der fundamentalen Bedeutung des Gegenstandes von Interesse, zu untersuchen, worin diese Differenz ihren Grund haben könnte.

§ 2. Plan und Anordnung der Versuche.

Bei den Messungen des Herrn Paschen kamen galvanische Ketten zur Verwendung, welche insofern nicht den Forderungen der Theorie, wie wir später sehen werden, entsprachen, als die in ihnen enthaltenen elektrolytischen Lösungen so concentriert waren, dass von einer fortgeschrittenen Dissociation der Molecüle nicht die Rede sein konnte. Es war also das Augenmerk bei unsern Versuchen darauf zu richten, bei der Wahl der Concentrationen die Voraussetzungen der Theorie nach dieser Seite hin zu erfüllen. Da ferner binäre Salze zur Untersuchung stehen, so war die Auswahl eine beschränkte und es handelte sich zumeist darum, innerhalb des gegebenen Rahmens mit grösstmöglicher Genauigkeit die fraglichen Werte festzulegen.

Zunächst kamen Concentrationsketten, d. h. Ketten mit demselben Elektrolyten, nur in verschiedenen Concentrationen, und dann solche, bei denen zwei verschiedene binäre Elektrolyte an einander grenzen, zur Untersuchung. Die Messungen an Ketten der ersten Art wurden aus während des Verlaufes der Arbeit sich ergebenden Gründen weiter ausgedehnt.

Da sich nun herausstellte, dass unsere Versuche ebenfalls eine Abweichung von den Forderungen der Theorie ergaben, so wurde an eine Untersuchung über die Richtigkeit der Methode der Strahlelektroden, wie Herr Paschen seine Modification der Tropfelektroden nennt, gegangen. Insbesondere musste es von Interesse erscheinen, zu wissen, ob der in den Elektrolyten tropfende Strahl in der That keine Potentialdifferenz gegen jenen aufweist. Die hierauf gerichteten Untersuchungen werden nach der Besprechung der mit der Strahlelektrode gewonnenen Werte beschrieben.

Die zur Verwendung kommenden Strahlelektroden hatten dieselbe Anordnung wie bei Herrn Paschen; es wurde nur vorgezogen, in das ca. 2,5 m lange Tropfrohr in ungefähr 1 m Höhe über der Ausflussöffnung ein Stück Druckschlauch einzuschalten, um den ausfliessenden Strahl nötigenfalls durch geringes Neigen vertical gegen die Oberfläche des Elektrolyten justieren und, vermittelst einer starken Quetsche, das Tropfen beliebig unterbrechen zu können. Bei der Herstellung der feinen Ausflussöffnung leistete das von Herrn Lindeck[7]) zum Ausziehen der Capillaren für das Capillarelektrometer beschriebene federnde Eisenblech gute Dienste. Zur Erhaltung derselben Druckhöhe auch für längere Zeit war kurz vor dem oberen Ende des Tropfrohrs ein seitlicher Ansatz angeblasen, der mit dem Boden einer weiten Flasche mit Quecksilber in Verbindung stand.

Die Messungen der elektromotorischen Kraft wurden mit einem empfindlichen Lippmannschen Capillarelektrometer ausgeführt, das, nach einem Vorschlage des Herrn Geheimrat Kundt, sehr zweckmässig für die Füllung und Hantierung aus einem umgekehrten U-Rohr gebildet war, dessen eines Ende in die Capillare auslief. Mit dem andern Ende war durch einen Druckschlauch das lange verticale Rohr verbunden und dieses ausserdem mit einer Vorrichtung zum mikrometrischen Heben und Senken versehen worden, um bequem den Meniskus in der Capillaren auf jede gewünschte Marke bringen zu können. Das Elektrometer liess noch etwa 0,0002 Volt deutlich ablesen und war durch ein hohes Daniellsches Element von guter Constanz, das durch einen Widerstandskasten von 10000 S. E. geschlossen war, geaicht worden. Die Umrechnung auf absolutes Maass erfolgte durch eine Bestimmung mit einem Torsionsgalvanometer, das mit einem Silbervoltameter calibriert war.

Da die zu messenden elektromotorischen Kräfte, wie Vorversuche ergaben, einer Gegend der Elektrometercurve entsprechen, wo bereits erhebliche Änderungen der Kraft durch nur geringe Änderungen des Druckes compensiert werden, war es der Genauigkeit wegen geboten, einen wesentlichen Teil der elektromotorischen Kraft durch eine bekannte Gegenkraft zu compensieren, was durch eine einfache Schaltung mit einem Teil

---

[7]) Lindeck, Wied. Ann. 35, S. 311 (1888).

des Aichungs-Daniell erreicht wurde. Ist nämlich in der Lage I in untenstehender Figur durch das einfache Verbindungsstück bei I ein Teil, nämlich der angezeigte Bruchteil des Elementes, in das Capillarelektrometer eingeschaltet, so kann durch Fortnahme von I und Herstellung der Verbindung II in den Stromkreis die Strahlelektrode und der Daniell nebst Rheostat gebracht werden. Durch einfache Stöpselung in diesem kann man dann jeden gewünschten Bruchteil einschalten. Wir brauchen nun nur noch einen hier angedeuteten Stromwender für die Gegenschaltung. Ausserdem war noch in den Stromkreis, um

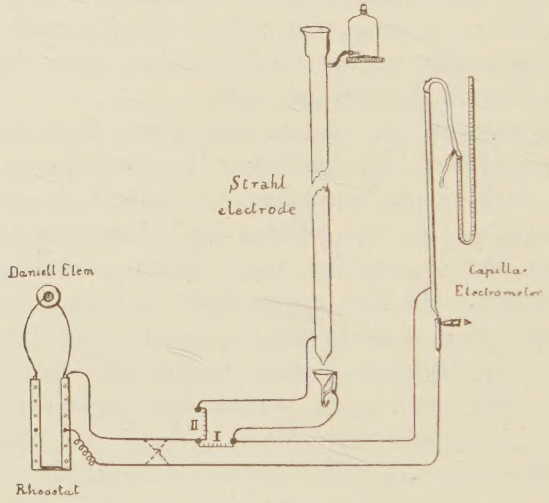


Fig. 1.

das Elektrometer kurz schliessen zu können, ein Stromschlüssel gelegt worden. Dieser stellte gleichzeitig eine Erdleitung her. Nach Möglichkeit war alles isoliert.

Als Apparate zur Aufnahme der Elektrolyte wurden zweckmässig Glasgefässe, wie sie Fig. 2 zeigt, verwendet. In das trichterförmige Gefäss wurde zuerst etwas Quecksilber eingegossen, worauf es mit dem Elektrolyten beschickt wurde. Tropfte nun Quecksilber zu, so stellte sich in beiden Schenkeln Gleichgewicht her, bis in dem kürzeren das Niveau bis zur feinen Öffnung stieg. Bei weiterem Zufluss wurde nun, wenigstens innerhalb einer kurzen Zeit, so viel Quecksilber hinausgedrängt, als während derselben in das Trichtergefäss eingeflossen war

und hierdurch eine hinreichende Constanz der Oberfläche erreicht. Beiläufig bemerkt, war die Methode so empfindlich, dass es häufig beobachtet werden konnte, wie das Zucken in dem längeren Schenkel, wenn von der Öffnung am anderen sich eben ein Tropfen abgelöst hatte und die Strahlelektrode auf den Zerreisspunkt eingestellt war, durch ein entsprechendes Zucken des Elektrometermeniskus beantwortet wurde. Und dabei war die Oberfläche im oberen Teil des Gefässes 2—300mal grösser, als unten in der Röhre, wo jenes Zucken etwa einer Verschiebung von 1 mm entsprach.

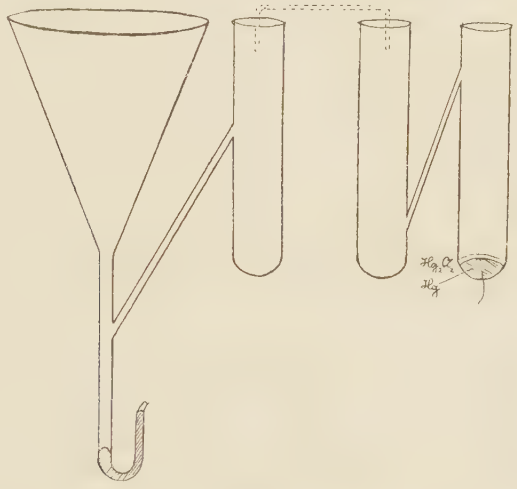


Fig. 2.

Mit diesem Apparat stand durch einen capillaren Heber ein zweites Gefäss in Verbindung, welches den anderen Elektrolyten aufnahm und die andere Stromzuleitung durch einen eingeschmolzenen Platindraht vermittelte. Diesen umspülte eine Portion Quecksilber, welches eine dünne Schicht Calomel trug. Für die zu untersuchenden Ketten bildete diese Combination eine unpolarisierbare Elektrode. Um die Potentialdifferenz zwischen dem einen Elektrolyten und einer solchen Elektrode zu messen, wurde das trichterförmige Gefäss mit dem durch ein Capillarrohr verbundenen Reagenzglas allein verwendet; dieses nahm dann den Zuleitungsdraht mit der unpolarisierbaren Elektrode auf. Das ganze System von Gefässen konnte bequem auf einem ein-

fachen Gestell angebracht werden, das auf einer Holzplatte ruhte, die durch 3 Stellschrauben auf und nieder bewegt werden konnte. Endlich ist zu erwähnen, dass die Verdünnungen für die Concentrationsketten in der Weise hergestellt wurden, dass aus 2 Büretten, deren genügende Übereinstimmung geprüft war und von denen die eine mit der entsprechenden Normallösung, die andere mit destilliertem Wasser beschickt war, die gewünschten Mengen der einen oder anderen Substanz in leichtester Weise zu erhalten waren.

Die Erscheinungen an der Strahlelektrode verliefen in der von Herrn Paschen[8]) beschriebenen Weise. Zu bemerken ist, dass man sich durch folgendes Verfahren von der Einstellung am Zerreisspunkt des Strahles überführen kann. Wir wollen annehmen, dass wir mit der Oberfläche unseres Elektrolyten dicht unter diesem Punkte angelangt seien, was aus dem plötzlichen Zurücktreten des Meniskus in die Capillare zu schliessen ist. Wir compensieren die eingeschaltete elektromotorische Kraft durch Gegenkraft und Druckzugabe. Bei weiterem Heben der Oberfläche können nun folgende beide Fälle eintreten. Entweder steigt der Meniskus in die Capillare zurück, d. h. das Maximum der Oberflächenspannung war noch nicht in der vorigen Lage ausgebildet, da der Strahl noch keine genügende Leitung darbot, oder aber der Meniskus wandert stetig nach dem Ende der Capillaren zu in dem Maasse, als das Heben der Oberfläche fortgesetzt wird. Dies ist ein Zeichen dafür, dass für den nunmehr eintauchenden geschlossenen Strahl der Compensationsdruck zu gross ist. Wir senken die Oberfläche wieder, bis wir zu einem Ruhepunkt kommen. Dieser ist unser Einstellungspunkt, der Zerreisspunkt. Bei ruhig fliessendem Strahle ist die Einstellung ohne Mühe zu erreichen und beliebig lange Zeit inne zu halten. Die besten Resultate gaben feine, kurze Strahlen, die sich ungefähr 2—3 mm unterhalb der Ausflussöffnung in Tropfen auflösten. Es kam vor, dass innerhalb einer Messungsreihe durch irgend welche Umstände die verwendete Elektrode unbrauchbar geworden war; der neue Strahl gab dann aber dieselbe Übereinstimmung der Resultate, wie sie bei einer Versuchsreihe mit einem und demselben Strahle gewonnen wurden.

[8]) F. Paschen, a. a. O.

Zur Untersuchung kamen zunächst Concentrationsketten, gebildet aus NaCl-Lösungen. Dabei wurde nach dem Schema von Herrn Paschen vorgegangen.

Bedeutet S die Strahlelektrode, 0,1 resp. 0,01 NaCl eine Zehntel- resp. Hundertel-Normal-Kochsalzlösung, ferner u. E. oder E unpolarisierbare Elektrode und z. B. S | $^1/_{10}$ NaCl die Potentialdifferenz zwischen Strahlelektrode und Zehntel-NaCl-Lösung und zwar: Potential von $^1/_{10}$ NaCl minus Potential der Strahlelektrode, so können wir unsere Kette in folgende Bestandteile zerlegen:

$$S \mid {}^1/_{10}\,NaCl + {}^1/_{10}\,NaCl \mid {}^1/_{100}\,NaCl + {}^1/_{100}\,NaCl \mid \text{u. E.} = A.$$

Nehmen wir dazu folgenden Versuch:

$$S \mid {}^1/_{100}\,NaCl + {}^1/_{100}\,NaCl \mid \text{u. E.} = B,$$

so ergiebt die Subtraction den Betrag der elektromotorischen Kraft zwischen den beiden verschieden concentrierten Lösungen:

$${}^1/_{10}\,NaCl \mid {}^1/_{100}\,NaCl = A - B.$$

Vorausgesetzt ist hier mit Herrn Paschen, dass S | $^1/_{10}$ NaCl und S | $^1/_{100}$ NaCl gleich Null sind. Das Verfahren würde auch, wie sich aus der Subtraction ergiebt, richtige Werte für

$${}^1/_{10}\,NaCl \mid {}^1/_{100}\,NaCl \text{ etc.}$$

ergeben, wenn S | $^1/_{10}$ NaCl = S | $^1/_{100}$ NaCl ist. Anderenfalls geht die Differenz S | $^1/_{10}$ NaCl — S | $^1/_{100}$ NaCl in den gefundenen Wert ein.

Zur Controlle unserer Messungen kehren wir die ganze Anordnung um, also:

$$S \mid {}^1/_{100}\,NaCl + {}^1/_{100}\,NaCl \mid {}^1/_{10}\,NaCl + {}^1/_{10}\,NaCl \mid \text{u. E.} = C.$$

Dazu

$$S \mid {}^1/_{10}\,NaCl + {}^1/_{10}\,NaCl \mid \text{u. E.} = D.$$

Dann muss $C - D = -(A - B)$ sein, nämlich:

$$S \mid {}^1/_{100}\,NaCl + {}^1/_{100}\,NaCl \mid {}^1/_{10}\,NaCl + {}^1/_{10}\,NaCl \mid S = -[S \mid {}^1/_{10}\,NaCl + {}^1/_{10}\,NaCl \mid {}^1/_{100}\,NaCl + {}^1/_{100}\,NaCl \mid S],$$

wenn unsere Messungen richtig waren.

In dieser Weise sind alle untersuchten Ketten behandelt worden.

§ 3. Versuchsergebnisse.

I. Concentrationsketten, gebildet aus NaCl-Lösungen.

A. S | $^1/_{10}$ + $^1/_{10}$ | $^1/_{100}$ + $^1/_{100}$ | u. E. = 0,5861 Volt (a)
S | $^1/_{100}$ + $^1/_{100}$ | u. E. = 0,5777 - (b)
S | $^1/_{100}$ + $^1/_{100}$ | $^1/_{10}$ + $^1/_{10}$ | u. E. = 0,5378 - (c)
S | $^1/_{10}$ + $^1/_{10}$ | u. E. = 0,5461 - (d)

a — b = $^1/_{10}$ | $^1/_{100}$ (den ev. Betrag der Ladung zwischen Strahlelektrode und Elektrolyt u. s. w. hier nicht hingeschrieben)
= 0,0084 Volt
c — d = $^1/_{100}$ | $^1/_{10}$ = — 0,0083 -

B. S | $^1/_{10}$ + $^1/_{10}$ | $^1/_{200}$ + $^1/_{200}$ | E = 0,5950 Volt
S | $^1/_{200}$ + $^1/_{200}$ | E = 0,5841 -
S | $^1/_{200}$ + $^1/_{200}$ | $^1/_{10}$ + $^1/_{10}$ | E = 0,5348 -
S | $^1/_{10}$ + $^1/_{10}$ | E = 0,5461 -

S | $^1/_{10}$ — S | $^1/_{200}$ + $^1/_{10}$ | $^1/_{200}$ = 0,0109 Volt
— S | $^1/_{10}$ + S | $^1/_{200}$ + $^1/_{200}$ | $^1/_{10}$ = — 0,0113 -

C. S | $^1/_{10}$ + $^1/_{10}$ | $^1/_{400}$ + $^1/_{400}$ | E = 0,6150 Volt
S | $^1/_{400}$ + $^1/_{400}$ | E = 0,6005 -
S | $^1/_{400}$ + $^1/_{400}$ | $^1/_{10}$ + $^1/_{10}$ | E = 0,5309 -
S | $^1/_{10}$ + $^1/_{10}$ | E = 0,5461 -

S | $^1/_{10}$ — S | $^1/_{400}$ + $^1/_{10}$ | $^1/_{400}$ = 0,0145 Volt
— S | $^1/_{10}$ + S | $^1/_{400}$ + $^1/_{400}$ | $^1/_{10}$ = — 0,0152 -

D. S | $^1/_{10}$ + $^1/_{10}$ | $^1/_{800}$ + $^1/_{800}$ | E = 0,6316 Volt
S | $^1/_{800}$ + $^1/_{800}$ | E = 0,6116 -
S | $^1/_{800}$ + $^1/_{800}$ | $^1/_{10}$ + $^1/_{10}$ | E = 0,6256 -
S | $^1/_{10}$ + $^1/_{10}$ | E = 0,5461 -

S | $^1/_{10}$ — S | $^1/_{800}$ + $^1/_{10}$ | $^1/_{800}$ = 0,0200 Volt
— S | $^1/_{10}$ + S | $^1/_{800}$ + $^1/_{800}$ | $^1/_{10}$ = — 0,0205 -

II. Concentrationsketten, gebildet aus HCl-Lösungen.

A.

$$S \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid {}^1/_{40} + {}^1/_{40} \mid E = 0{,}5949 \text{ Volt}$$
$$S \mid {}^1/_{40} + {}^1/_{40} \mid E = 0{,}5582 \text{ -}$$
$$S \mid {}^1/_{40} + {}^1/_{40} \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid E = 0{,}5019 \text{ -}$$
$$S \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid E = 0{,}5414 \text{ -}$$

$$S \mid {}^1/_{10} - S \mid {}^1/_{40} + {}^1/_{10} \mid {}^1/_{40} = 0{,}0367 \text{ Volt}$$
$$- S \mid {}^1/_{10} + S \mid {}^1/_{40} + {}^1/_{40} \mid {}^1/_{10} = - 0{,}0395 \text{ -}$$

B.

$$S \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid {}^1/_{70} + {}^1/_{70} \mid E = 0{,}6213 \text{ Volt}$$
$$S \mid {}^1/_{70} + {}^1/_{70} \mid E = 0{,}5707 \text{ -}$$
$$S \mid {}^1/_{70} + {}^1/_{70} \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid E = 0{,}4908 \text{ -}$$
$$S \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid E = 0{,}5418 \text{ -}$$

$$S \mid {}^1/_{10} - S \mid {}^1/_{70} + {}^1/_{10} \mid {}^1/_{70} = 0{,}0516 \text{ Volt}$$
$$- S \mid {}^1/_{10} + S \mid {}^1/_{70} + {}^1/_{70} \mid {}^1/_{10} = - 0{,}0510 \text{ -}$$

C.

$$S \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid {}^1/_{100} + {}^1/_{100} \mid E = 0{,}6338 \text{ Volt}$$
$$S \mid {}^1/_{100} + {}^1/_{100} \mid E = 0{,}5744 \text{ -}$$
$$S \mid {}^1/_{100} + {}^1/_{100} \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid E = 0{,}4851 \text{ -}$$
$$S \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid E = 0{,}5439 \text{ -}$$

$$S \mid {}^1/_{10} - S \mid {}^1/_{100} + {}^1/_{10} \mid {}^1/_{100} = 0{,}0594 \text{ Volt}$$
$$S \mid {}^1/_{100} - S \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{100} \mid {}^1/_{10} = - 0{,}0588 \text{ -}$$

D.

$$S \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid {}^1/_{200} + {}^1/_{200} \mid E = 0{,}6532 \text{ Volt}$$
$$S \mid {}^1/_{200} + {}^1/_{200} \mid E = 0{,}5839 \text{ -}$$
$$S \mid {}^1/_{200} + {}^1/_{200} \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid E = 0{,}4695 \text{ -}$$
$$S \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid E = 0{,}5417 \text{ -}$$

$$S \mid {}^1/_{10} - S \mid {}^1/_{200} + {}^1/_{10} \mid {}^1/_{200} = 0{,}0693 \text{ Volt}$$
$$- S \mid {}^1/_{10} + S \mid {}^1/_{200} + {}^1/_{200} \mid {}^1/_{10} = - 0{,}0722 \text{ -}$$

E.

$$S \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid {}^1/_{500} + {}^1/_{500} \mid E = 0{,}6876 \text{ Volt}$$
$$S \mid {}^1/_{500} + {}^1/_{500} \mid E = 0{,}5927 \text{ -}$$
$$S \mid {}^1/_{500} + {}^1/_{500} \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid E = 0{,}4407 \text{ -}$$
$$S \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid E = 0{,}5378 \text{ -}$$

$$S \mid {}^1/_{10} - S \mid {}^1/_{500} + {}^1/_{10} \mid {}^1/_{500} = 0{,}0949 \text{ Volt}$$
$$- S \mid {}^1/_{10} + S \mid {}^1/_{500} + {}^1/_{500} \mid {}^1/_{10} = - 0{,}0971 \text{ -}$$

$$
\begin{array}{rl}
F. & S \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid {}^1/_{1000} + {}^1/_{1000} \mid {}^1/_{10} = 0{,}7326 \text{ Volt} \\
 & S \mid {}^1/_{1000} + {}^1/_{1000} \mid {}^1/_{10} = 0{,}6050 \text{ -} \\
 & S \mid {}^1/_{1000} + {}^1/_{1000} \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid E = 0{,}4101 \text{ -} \\
 & S \mid {}^1/_{10} + {}^1/_{10} \mid E = 0{,}5428 \text{ -} \\
\hline
 & S \mid {}^1/_{10} - S \mid {}^1/_{1000} + {}^1/_{10} \mid {}^1/_{1000} = 0{,}1276 \text{ Volt} \\
- & S \mid {}^1/_{10} + S \mid {}^1/_{1000} + {}^1/_{1000} \mid {}^1/_{10} = -0{,}1327 \text{ -}
\end{array}
$$

III. Elektromotorische Kräfte an der Grenzfläche zweier binärer Elektrolyte.

A. ${}^1/_{10}\,HCl \mid {}^1/_{10}\,KCl.$

$$
\begin{array}{rl}
 & S \mid {}^1/_{10}\,HCl + {}^1/_{10}\,HCl \mid {}^1/_{10}\,KCl + {}^1/_{10}\,KCl \mid E = 0{,}5717 \text{ Volt} \\
 & S \mid {}^1/_{10}\,KCl + {}^1/_{10}\,KCl \mid E = 0{,}5528 \text{ -} \\
 & S \mid {}^1/_{10}\,KCl + {}^1/_{10}\,KCl \mid {}^1/_{10}\,HCl + {}^1/_{10}\,HCl \mid E = 0{,}5289 \text{ -} \\
 & S \mid {}^1/_{10}\,HCl + {}^1/_{10}\,HCl \mid E = 0{,}5461 \text{ -} \\
\hline
 & S \mid {}^1/_{10}\,HCl - S \mid {}^1/_{10}\,KCl + {}^1/_{10}\,HCl \mid {}^1/_{10}\,KCl = 0{,}0189 \text{ Volt} \\
- & S \mid {}^1/_{10}\,HCl + S \mid {}^1/_{10}\,KCl + {}^1/_{10}\,KCl \mid {}^1/_{10}\,HCl = -0{,}0172 \text{ -}
\end{array}
$$

B. ${}^1/_{10}\,HCl \mid {}^1/_{10}\,NaCl.$

$$
\begin{array}{rl}
 & S \mid {}^1/_{10}HCl + {}^1/_{10}HCl \mid {}^1/_{10}NaCl + {}^1/_{10}NaCl \mid E = 0{,}5755 \text{ Volt} \\
 & S \mid {}^1/_{10}NaCl + {}^1/_{10}NaCl \mid E = 0{,}5528 \text{ -} \\
 & S \mid {}^1/_{10}NaCl + {}^1/_{10}NaCl \mid {}^1/_{10}HCl + {}^1/_{10}HCl \mid E = 0{,}5206 \text{ -} \\
 & S \mid {}^1/_{10}HCl + {}^1/_{10}HCl \mid E = 0{,}5439 \text{ -} \\
\hline
 & S \mid {}^1/_{10}HCl - S \mid {}^1/_{10}NaCl + {}^1/_{10}HCl \mid {}^1/_{10}NaCl = 0{,}0227 \text{ Volt} \\
- & S \mid {}^1/_{10}HCl + S \mid {}^1/_{10}NaCl + {}^1/_{10}NaCl \mid {}^1/_{10}HCl = -0{,}0233 \text{ -}
\end{array}
$$

C. ${}^1/_{10}\,KCl \mid {}^1/_{10}\,NaCl.$

$$
\begin{array}{rl}
 & S \mid {}^1/_{10}KCl + {}^1/_{10}KCl \mid {}^1/_{10}NaCl + {}^1/_{10}NaCl \mid E = 0{,}5550 \text{ Volt} \\
 & S \mid {}^1/_{10}NaCl + {}^1/_{10}NaCl \mid E = 0{,}5528 \text{ -} \\
 & S \mid {}^1/_{10}NaCl + {}^1/_{10}NaCl \mid {}^1/_{10}KCl + {}^1/_{10}KCl \mid E = 0{,}5461 \text{ -} \\
 & S \mid {}^1/_{10}KCl + {}^1/_{10}KCl \mid E = 0{,}5495 \text{ -} \\
\hline
 & S \mid {}^1/_{10}KCl - S \mid {}^1/_{10}NaCl + {}^1/_{10}KCl \mid {}^1/_{10}NaCl = 0{,}0022 \text{ Volt} \\
- & S \mid {}^1/_{10}KCl + S \mid {}^1/_{10}NaCl + {}^1/_{10}NaCl \mid {}^1/_{10}KCl = -0{,}0034 \text{ -}
\end{array}
$$

Die Messungen unter I, sowie die unter II C, wurden bei 18°, alle anderen bei 12° ausgeführt. Vielleicht ist diese Temperaturdifferenz der Grund dafür, dass der Wert für:

$$S \mid {}^1/_{10}\,HCl + {}^1/_{10}\,HCl \mid E = 0{,}5378 \text{ Volt bei } 18^\circ$$

aus der Reihe der anderen, bei 12° gefundenen und untereinander gut übereinstimmenden Werte herausfällt.

Für die Werte $S \mid {}^1/_{10}\,NaCl + {}^1/_{10}\,NaCl \mid E$, welche wie diejenigen für HCl nach unserm Schema in jeder Reihe bestimmt werden mussten, ist, im Gegensatz zu dem entsprechenden bei HCl, nur ein Wert: 0,5461 Volt bei 18°, angegeben worden. Hier stand ein ausserordentlich feiner und besonders ruhig fliessender Strahl zur Verfügung, so dass in der That keine Differenz innerhalb der Beobachtungsfehler festzustellen war. Für die Concentrationsketten aus HCl-Lösungen wurden aus einem später sich ergebenden Grunde noch die Grössen ${}^1/_{10} \mid {}^1/_{40}$ und ${}^1/_{10} \mid {}^1/_{70}$ bestimmt.

In der Gruppe III kehren die gleichen Bestimmungen unter B und C wieder; sie wurden bei 12° ausgeführt und die oben auf die Temperaturdifferenz bezüglichen Bemerkungen mögen auch hier Geltung finden. Für NaCl beträgt die Differenz zwischen den bei 12° und den bei 18° gefundenen Werten 0,0067 Volt, für HCl zwischen den Mittelwerten bei 12° und den bei 18° gefundenen: 0,0061 Volt. Jede Ablesung wurde mindestens dreimal gemacht, ehe sie angenommen wurde; bei unruhigen Strahlen, die übrigens selten auftraten und dann wohl in Erschütterungen der Wand, an der die Elektrode befestigt war, ihren hauptsächlichsten Grund hatten, war die Controlle besonders eingehend. Die Elektrometercurve wurde vor jeder Versuchsreihe ermittelt.

Was die Fehlergrenze überhaupt betrifft, innerhalb deren die angegebenen Messungen sich bewegen dürften, so ist darüber Folgendes zu bemerken. Fast ausschliesslich ist der Fehlerbetrag auf Rechnung der Ablesungen am Manometer zu setzen, da die Einstellungen des Capillarelektrometermeniskus sowohl wie die Bestimmungen der Lage des Zerreisspunktes im Allgemeinen mit solcher Schärfe vorgenommen werden konnten, dass von diesen Seiten her kein irgendwie nennenswerter Fehlerbetrag zu besorgen wäre. Freilich schwankte bei einem etwas

unruhigen Strahle der Meniskus für den Zerreisspunkt, aber, für die definitive Ablesung, höchstens um einen halben Scalenteil des Ocularmikrometers nach jeder Seite der Gleichgewichtslage hin; ein Scalenteil bedeutete aber ungefähr 0,001 Volt. Anders liegt es mit den Ablesungen am Manometer. Der Compensationsdruck wurde hier durch Differenz des Quecksilberstandes in einem U-Rohr mit mm-Teilung bestimmt, unter Schätzung der Zehntel Millimeter. Da aber die Quecksilberfläche, auf welche der Druck ausgeübt wurde, im Allgemeinen keine so scharfe Begrenzung zeigte, wie die freie in dem andern Schenkel, so resultieren die wahrscheinlichen Fehler aus diesem Umstande. Sie gehen zweimal in die Messungen ein; einmal bei der Bestimmung der Elektrometercurve und dann bei der Compensierung für die elektromotorische Kraft in den Ketten. Wenn wir als obere Grenze dieses Fehlers 0,5 mm annehmen, so entspricht dieser in der Elektrometercurve für die Ablesung etwa 0,004 Volt. Diese Grösse dürfte auch als obere Grenze des wahrscheinlichen Fehlers anzusehen sein.

§ 4. Vergleich mit den Ergebnissen der Theorie und mit früheren Beobachtern.

Bevor wir auf einen Vergleich mit den Ergebnissen der Theorie eingehen, sei es gestattet, mit einigen Worten ihre Entwicklung und ihren gegenwärtigen Stand zu besprechen.

Die moderne Theorie der Lösungen gründet sich im wesentlichen auf die Untersuchungen von Herrn F. Kohlrausch[9]), der, im Anschluss an die Bestimmung der „Überführungszahlen" der Ionen durch Herrn Hittorf[10]), nachgewiesen hat, dass jeder Ionart — gleichviel, aus welcher Verbindung sie ausgeschieden wird — eine bestimmte „Beweglichkeit" entspricht, d. i. Geschwindigkeit unter Wirkung der mechanischen Krafteinheit; des weiteren auf die Theorie des osmotischen Druckes, welche Herr van't Hoff[11]) im Anschluss an die experimentellen Untersuchungen des Herrn

[9]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, S. 160 (1879) und 26, S. 214 (1885).
[10]) Hittorf, Pogg. Ann. 89, S. 194 (1853).
[11]) van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chemie I, S. 481 (1887).

Pfeffer[12]) entwickelt hat, und nach welcher die Molecüle eines gelösten Stoffes unter demselben Druck stehen, unter dem sie stehen würden, wenn sie in Gasform denselben Raum einnehmen, wie in der Lösung. Und zwar steht 1 g Molecül in 1 ccm bei 18° unter dem osmotischen Druck von $2{,}414 \cdot 10^{10}$ Dynen auf 1 qcm.

Dann hat Herr Arrhenius[13]), unter Ausbildung einer alten Clausiusschen Anschauung, die Hypothese aufgestellt, dass ein bestimmter Bruchteil der Molecüle eines Elektrolyten in „Ionen" dissociiert sei, d. h. Atome, die mit der aus dem Faradayschen Gesetze sich ergebenden Elektricitätsmenge $\pm \varepsilon = 9628$ elektromagnetischen Elektricitätseinheiten geladen sind. Diese Ionen bringen dadurch, dass sie mit ihren Elektricitätsmengen in der Lösung in bestimmter Weise wandern, die bekannten elektrolytischen Vorgänge zu Wege. Herr Arrhenius nennt die als Ionen wirksamen Atome active, im Gegensatz zu den inactiven, bei denen eine solche Trennung nicht eingetreten ist. Bei äusserster Verdünnung erscheine es wahrscheinlich, dass alle Molecüle dissociiert, also activ seien. Diese Anschauung abstrahiert vollständig von der Wirkung der anwesenden Wassermolecüle sowie der nicht dissociierten Salzmolecüle.

Unabhängig von Arrhenius ist Herr Planck[14]), ausgehend von den beiden thermodynamischen Hauptsätzen, zu derselben Folgerung, wenn auch nicht mit derselben Tragweite, gelangt. Er fand bei Untersuchung der Vorgänge des Verdampfens und Gefrierens, dass die Ergebnisse der Wärmetheorie nur dann mit der Erfahrung in Einklang zu bringen seien, wenn die oben angeführte Dissociation in ganz bestimmten Teilen in Wirklichkeit besteht. Ebenfalls hat Herr Planck[15]) die Gesetze des osmotischen Druckes aus den beiden Hauptsätzen allein heraus entwickelt.

Da alle elektrischen Vorgänge in einer Lösung erklärt werden sollen durch die Wanderung der Ionen, und da diese Wanderung an jeder Stelle nach dem Kohlrauschschen Gesetze bestimmt ist durch die dort herrschende mechanische Kraft, so

---

[12]) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen, Leipzig.

[13]) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chemie I, S. 631 (1887).

[14]) M. Planck, Wied. Ann. 32, S. 462 (1887).

[15]) M. Planck, Zeitschr. f. phys. Chemie VI, S. 187 (1890).

war noch eine Annahme zu machen darüber, welche Kräfte denn in einer Lösung überhaupt auftreten. Herr Nernst[16]) nimmt an, dass nur 2 Arten von Kräften, nämlich osmotische und elektrische, wirken. Die ersteren rühren von der Verschiedenheit des Partialdrucks her, unter dem die Ionarten in den verschiedenen Concentrationen stehen, die elektrischen von den elektrostatischen Ladungen der Ionen.

Aus dieser Voraussetzung hat Herr Nernst zunächst den Betrag der elektromotorischen Kraft an der Grenzfläche zweier verschieden concentrierter Lösungen eines binären Elektrolyten berechnet. Haben wir z. B. eine beliebige HCl-Lösung und reines Wasser, also ein System von 2 verschiedenen Concentrationen, von denen die eine gleich Null ist, so ist im ersten Augenblick keine freie Elektricität, sondern nur Concentrationsunterschied vorhanden. Es wirkt also nur eine osmotische Kraft, welche bestrebt ist, die H- und Cl-Ionen in das reine Wasser hineinzutreiben. Die H-Ionen wandern aber, nach Kohlrausch, schneller als die Cl-Ionen; infolge dieser Trennung tritt eine Kraft auf, die herrührt von den nunmehr vorhandenen freien Elektricitäten und die der osmotischen entgegenwirkt, da die voranwandernden positiv geladenen H-Ionen durch die osmotische Kraft immer mehr zum reinen Wasser hingetrieben werden, während sie andrerseits das Bestreben haben, von Orten höheren Potentials (Wasser) zu Orten niederen Potentials (Lösung) zu wandern. Schliesslich bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus, in der sich beide Kräfte das Gleichgewicht halten.

In ganz ähnlicher Weise erklärt Herr Nernst die Potentialdifferenz an der Grenzfläche einer verdünnten Lösung und einer umkehrbaren Elektrode. Dieser schreibt er eine eigentümliche Constante, die „Lösungstension" zu. Die Elektrode hat das Bestreben, aus sich heraus als Ionen wirksame Atome in die Lösung zu treiben und zwar so lange, bis ihr osmotischer Druck gleich der Lösungstension geworden ist. Auch hier resultiert die Bildung einer Doppelschicht.

Dann hat Herr Planck[17]) die Berechnung der elektromotorischen Kraft an der Grenzfläche verdünnter Lösungen entweder

[16]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie IV, S. 129 (1889).
[17]) M. Planck, Wied. Ann. 39, S. 161 (1890) und 40, S. 561 (1890).

desselben oder verschiedener Elektrolyten strenger begründet und gezeigt, dass, falls der Zustand der Lösung gegeben ist, sich immer eine Differentialgleichung aufstellen lässt, durch welche die weiteren Vorgänge bestimmt werden können.

Mit den von den Herren Nernst und Planck entwickelten Formeln sollen nun die oben mitgeteilten Messungen verglichen werden. Das ist in doppelter Hinsicht möglich.

Erstens lässt sich durch gewisse Combination obiger Messungen die elektromotorische Gesamtkraft der Ketten bestimmen. War z. B. gemessen:

$$S \mid {}^1/_{10}\,NaCl + {}^1/_{10}\,NaCl \mid {}^1/_{100}\,NaCl + {}^1/_{100}\,NaCl \mid E = a\ Volt$$

und

$$S \mid {}^1/_{10}\,NaCl + {}^1/_{10}\,NaCl \mid E = b\ Volt,$$

so ergiebt die Subtraction:

$$E \mid {}^1/_{10}\,NaCl + {}^1/_{10}\,NaCl \mid {}^1/_{100}\,NaCl + {}^1/_{100}\,NaCl \mid E = a - b\,Volt,$$

also die gesamte elektromotorische Kraft einer Kette, gebildet aus 2 verschieden concentrierten Lösungen desselben Elektrolyten, beiderseits mit umkehrbaren Elektroden.

Derartige Ketten sind früher von den Herren Nernst[18]) und Negbaur[19]) gebildet und ihre elektromotorische Gesamtkraft direct bestimmt worden; die Resultate der Messungen ergaben eine vollkommene Übereinstimmung mit der Theorie.

Durch unsere Messungen ist eine abermalige Prüfung der Theorie möglich. Und es ist wichtig zu bemerken, dass diese Bestimmung der gesamten elektromotorischen Kraft aus unseren Versuchen vollkommen unabhängig ist von der Richtigkeit oder Unrichtigkeit der Methode der Strahlelektroden. Denn ob nun in obigem Beispiel $S \mid {}^1/_{10}\,NaCl$ gleich Null ist oder einen endlichen Wert hat, ist für den Wert der Gesamtkraft der Kette gleichgültig, weil er sich durch Subtraction zweier Messungen ergiebt, in denen beiden der Wert $S \mid {}^1/_{10}\,NaCl$ auftritt.

[18]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie IV, S. 129 (1889).
[19]) Negbaur, Wied. Ann. 44, S. 737 (1891).

Zweitens ermöglicht eine andere Combination unserer Versuchsresultate die directe Angabe der Potentialdifferenz zwischen 2 verschiedenen Lösungen, ferner die der Potentialdifferenz zwischen einer Lösung und einer umkehrbaren Elektrode, aber nur unter der bestimmten Voraussetzung, dass die Methode der Strahlelektroden richtig ist, dass also zwischen Strahl und Lösung wirklich keine Potentialdifferenz besteht. War z. B. gemessen:

$$S \mid {}^1/_{10}\,NaCl + {}^1/_{10}\,NaCl \mid {}^1/_{100}\,NaCl + {}^1/_{100}\,NaCl \mid E = a \text{ Volt}$$

und

$$S \mid {}^1/_{100}NaCl \qquad\qquad + {}^1/_{100}\,NaCl \mid E = c \text{ Volt},$$

so folgt durch Subtraction, wie schon angegeben:

$$S \mid {}^1/_{10}\,NaCl - S \mid {}^1/_{100}\,NaCl + {}^1/_{10}\,NaCl \mid {}^1/_{100}\,NaCl = a - c \text{ Volt}.$$

Die Glieder, in denen der Strahl vorkommt, sind nicht identisch, heben sich also nicht ohne weiteres weg. Nimmt man aber an, dass jedes einzelne gleich Null sei, oder dass sie einander gleich seien, so ergiebt sich:

$${}^1/_{10}\,NaCl \mid {}^1/_{100}\,NaCl = a - c \text{ Volt}.$$

In solcher Weise hat Herr Paschen[20]) bereits einzelne Potentialdifferenzen zwischen verschiedenen, allerdings stark concentrierten Lösungen bestimmt; seine Messungen ergaben keine Übereinstimmung mit der Theorie.

I. Gesamte elektromotorische Kraft, gebildet aus verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte mit umkehrbaren Elektroden.

A. Concentrationsketten.

Die Formel des Herrn Nernst[21]) für eine Kette, gebildet aus 2 verschieden concentrierten Lösungen desselben Elektrolyten mit derselben umkehrbaren Elektrode, lautet:

$$E \text{ (elektrom. Kraft)} = 0{,}0577 \cdot \frac{2\,u}{u + v} \log \frac{c_1}{c_2} \text{ Volt},$$

[20]) Paschen, Wied. Ann. 41, S. 177 (1890).
[21]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie IV, S. 129 (1889).

wo u bez. v die Beweglichkeiten des Anions bez. Kations, c_1 und c_2 die beiden verschiedenen Concentrationen bedeuten. Nach dieser Formel sind die in der folgenden Tabelle unter der Rubrik „Berechnet“ verzeichneten Werte gefunden worden:

	Verhältnis der Concentrationen in den Ketten	Beobachter: Nernst	Beobachter: Negbaur	Beobachter: Hartmann	Berechnet
NaCl	$^1/_{10}$ | $^1/_{100}$	($^1/_{18}$ | $^1/_{80}$) 0,0402	0,0405	0,0400 0,0409	0,0405
	$^1/_{10}$ | $^1/_{200}$	—	—	0,0489 0,0493	0,0559
	$^1/_{10}$ | $^1/_{400}$	—	—	0,0689 0,0696	0,0688
	$^1/_{10}$ | $^1/_{500}$	—	0,0686	—	0,0701
	$^1/_{10}$ | $^1/_{800}$	—	—	0,0855 0,0860	0,0817
	$^1/_{10}$ | $^1/_{1000}$	—	0,0765	—	0,0858
HCl	$^1/_{10}$ | $^1/_{40}$	—	—	0,0535 0,0563	0,0580
	$^1/_{10}$ | $^1/_{50}$	—	0,0660	—	0,0662
	$^1/_{10}$ | $^1/_{70}$	—	—	0,0795 0,0799	0,0814
	$^1/_{10}$ | $^1/_{100}$	0,0926	0,0926	0,0899 0,0893	0,0935
	$^1/_{10}$ | $^1/_{200}$	—	—	0,1115 0,1144	0,1198
	$^1/_{10}$ | $^1/_{500}$	—	0,1502	0,1498 [0]) 0,1520	0,1592
	$^1/_{10}$ | $^1/_{1000}$	—	0,1820	0,1898 0,1949	0,1880

Alle Zahlen sind Volt.

Hierbei ist zu bemerken, dass die Messungen der Herren Nernst und Negbaur bei 18° angestellt wurden, während wir die unsrigen, mit Ausnahme der in der NaCl-Reihe und des mit einem [0]) versehenen Paares in der HCl-Reihe, bei 12° vornahmen.

B. Ketten, gebildet aus gleichconcentrierten verdünnten Lösungen zweier verschiedener Elektrolyte mit umkehrbaren Elektroden.

Die Formel von Herrn Planck[22]) lautet für eine solche Kette:

$$E = 0{,}0577 \log \frac{u_1 + v_2}{v_1 + u_2},$$

wo u_1 und v_1 die Beweglichkeiten des Anions und Kations des ersten Elektrolyten, u_2 und v_2 die entsprechenden des zweiten bedeuten.

Hiernach sind die als berechnet bezeichneten Werte in folgender Tabelle berechnet.

Zu den früheren Beobachtern in voriger Tabelle kommen noch Messungen des Herrn Röber[23]) hinzu.

1. $^1/_{10}$ *HCl* | $^1/_{10}$ *KCl.*

Nernst (bei 18°)	Negbaur (bei 18°)	Röber (bei 18°)	Hartmann (bei 12°)	Berechnet Volt (bei 18°)
0,0285	0,2080	0,0272 bis 0,0288	0,0256 0,0239	0.0282

2. $^1/_{10}$ *HCl* | $^1/_{10}$ *NaCl.*

0,035	0,0333	0,0327 bis 0,0337	0,0316 0,0322	0,0334

3. $^1/_{10}$ *KCl* | $^1/_{10}$ *NaCl.*

0,0040	0,0050	0,0043 bis 0,0055	0,0055 0,0067	0.0052

Also ergeben auch unsere Messungen eine gute Übereinstimmung mit der Theorie.

II. Einzelne Potentialdifferenzen.

A. Potentialdifferenzen zwischen 2 verschieden conc. Lösungen desselben Elektrolyten.

Die Formel von Herrn Nernst[24]) für diesen Fall lautet:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0{,}0577 \cdot \frac{v - u}{v + u} \cdot \log \frac{c_2}{c_1} \text{ Volt},$$

wo dieselben Bezeichnungen wie vorher gelten.

[22]) M. Planck, Wied. Ann. 40, S. 561 (1890).
[23]) Röber, Inaug.-Dissert. Berlin. Beiträge zur Theorie der Lösungen. 1892.
[24]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie IV, S. 129 (1889).

In der folgenden Tabelle sind die beobachteten Werte für die Potentialdifferenzen zwischen den verschiedenen Concentrationen mit den aus der angegebenen Formel berechneten zusammengestellt.

	Verhältnis der Concentrationen	Beobachtet Volt	Berechnet Volt
Na Cl	$^1/_{10}$ | $^1/_{100}$	0,0084 0,0083	— 0,0448
	$^1/_{10}$ | $^1/_{200}$	0,0109 0,0113	— 0,0192
	$^1/_{10}$ | $^1/_{400}$	0,0145 0,0152	— 0,0236
	$^1/_{10}$ | $^1/_{800}$	0,0200 0,0205	— 0,0281
H Cl	$^1/_{10}$ | $^1/_{40}$	0,0367 0,0395	+ 0,0232
	$^1/_{10}$ | $^1/_{70}$	0,0516 0,0510	+ 0,0326
	$^1/_{10}$ | $^1/_{100}$	0,0594 °) 0,0588	+ 0,0386
	$^1/_{10}$ | $^1/_{200}$	0,0693 °) 0,0722	+ 0,0502
	$^1/_{10}$ | $^1/_{500}$	0,0949 0,0971	+ 0,0656
	$^1/_{10}$ | $^1/_{1000}$	0,1276 °) 0,1327	+ 0,0772

Die mit °) bezeichneten Werte sind aus den Messungen bei 12° gewonnen; die Berechnungen gelten für 18°.

Für die NaCl-Ketten ist also der beobachtete absolute Wert der elektromotorischen Kraft erheblich kleiner als der aus der Berechnung gefundene, bei den HCl-Ketten erheblich grösser. Die Differenz wächst mit dem zunehmenden Concentrationsunterschied, ein Resultat, das bei den ferneren Untersuchungen uns von Interesse sein wird.

Von anderen Beobachtern liegen Messungen dieser Grössen nicht vor; man kann höchstens ein Resultat des Herrn Paschen[25]) angenähert in Vergleich ziehen:

[25]) Paschen, Wied. Ann. 41, S. 182 (1890).

Paschen Volt (bei 18°)	Hartmann Volt (Mittel)
H Cl | S | $^1/_{20} + {}^1/_{20}$ | E = 0,5430	S | $^1{}_{10} + {}^1/_{10}$ | E = 0,5421 S | $^1{}_{40} + {}^1{}_{40}$ | E = 0,5582

Die übrigen in dies Gebiet fallenden Messungen des Herrn Paschen lassen sich, wie schon erwähnt, deshalb schon nicht mit den Ergebnissen der Theorie vergleichen, weil die von ihm untersuchten Ketten viel zu concentriert waren, die Dissociation in den Elektrolyten also noch lange nicht so weit vorgeschritten ist, dass die Bedingungen der Nernst-Planckschen Theorie für sie erfüllt wären.

Wesentlich aber noch zu bemerken ist, dass für die NaCl-Ketten sich der Betrag für die Potentialdifferenz $\varphi_2 - \varphi_1$ (wo der Index 1 der stärker concentrierten Lösung entspricht) als negativ berechnet, während die Paschenschen Messungen für KCl, im Einklang mit den unserigen, positive Werte ergeben. Hier herrscht also vollständige Discrepanz.

B. Potentialdifferenzen zwischen zwei gleich concentrierten Lösungen verschiedener Elektrolyte.

Die Formel von Herrn Planck[26]) für diesen Fall lautet:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0{,}0577 \cdot \log \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1},$$

bei Giltigkeit der früheren Bezeichnungen.

Zum Vergleich stellen wir die (bei 12°) beobachteten und berechneten Werte nebeneinander:

a) $^1/_{10}$ *HCl* \| $^1/_{10}$ *KCl*

Beobachtet (12°)	Berechnet (18°)
|0,0189 |0,0172 Volt	0,0282 Volt.

b) $^1/_{10}$ *HCl* \| $^1/_{10}$ *NaCl*

|0,0227 |0,0233 Volt	0,0334 Volt.

[26]) M. Planck, Wied. Ann. 40, S. 561 (1890).

c) $^1{}_{10}$ KCl | $^1/_{10}$ $NaCl$

$$\begin{cases} 0{,}0022 \\ 0{,}0034 \end{cases} \text{Volt} \;\Big|\; 0{,}0052 \text{ Volt.}$$

Also auch hier findet sich wieder eine Abweichung von den Ergebnissen der Theorie bei den beobachteten Werten.

Aus dem Umstande, dass die vorhin unter I zusammengestellten Resultate, die, unabhängig von jeder Theorie der Strahlelektrode, in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der Theorie der Lösungen sind, während dies nicht der Fall ist bei unsern unter II zusammengestellten Ergebnissen, denen die Voraussetzung der Richtigkeit der Strahlelektrode zu Grunde liegt, kann man Zweifel an der Berechtigung der Methode der Strahlelektroden herleiten.

Es sind deshalb eingehende Untersuchungen darüber angestellt worden, ob die Voraussetzung richtig ist, dass eine Strahlelektrode keine Potentialdifferenz zeigt gegen die Lösung, in die sie tropft. Die hierauf gerichteten Versuche gründen sich auf die Richtigkeit des Satzes, dass der Potentialdifferenz Null das Maximum der Oberflächenspannung entspricht. Es wird also untersucht werden, ob dieses Maximum bei der Strahlelektrode in Berührung mit den verschiedenen Elektrolyten erreicht wird.

§ 5. Untersuchungen über die Ladungslosigkeit der Strahlelektrode gegen Elektrolyte.

Herr Ostwald[27]) bestimmte das Maximum der Oberflächenspannung derart, dass er zunächst das Capillarelektrometer mit dem zu untersuchenden Elektrolyten beschickte und nun durch Einschaltung bekannter elektromotorischer Kräfte sich dem Maximum so weit wie möglich zu nähern versuchte. Dann wurde derselbe Versuch mit der Tropfelektrode gemacht und die sich ergebende Differenz als ihre Correctur verwendet. Herr Paschen[28])

[27]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie I, 583 (1887).

[28]) Paschen, Wied. Ann. 43 S. 568 (1891).

ermittelte auch für seine Strahlelektroden jenen Maximalwert für die verschiedenen Elektrolyte; er brachte die Elektrode und das Capillarelektrometer in einen geschlossenen Kreis und untersuchte, ob bei der Wirkung der ersteren im Elektrometer das Maximum der Oberflächenspannung ausgebildet wurde. Im allgemeinen fand sich dies bestätigt; nur bei einigen Elektrolyten ergab sich eine Abweichung, die sich aber leicht auf chemische Einflüsse zurückführen liess. Indessen fehlte für die sehr verdünnten Lösungen von HCl und HBr, je $^1/_{10}$ normal, jeder Anhaltspunkt für den Grund der Anomalie. Wurden beide Lösungen concentrierter genommen, so lag der Wert für die Strahlelektrode auch im höchsten Punkt der Elektrometercurve.

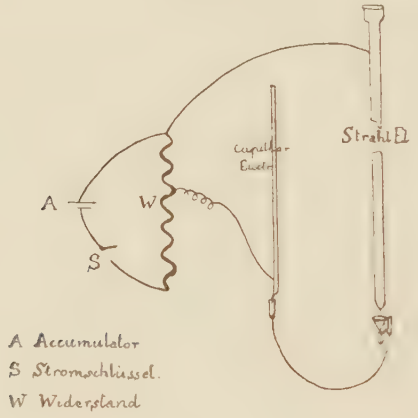


Fig. 3.

Die zur Lösung dieser für uns entscheidend wichtigen Frage angestellte Untersuchung wurde folgendermaassen eingerichtet. Strahlelektrode und Capillarelektrometer, s. Fig. 3, bilden einen geschlossenen Stromkreis derart, dass das Auffangegefäss der ersteren mit dem unteren Quecksilber des letzteren und die beiden oberen Quecksilbermassen mit einander verbunden sind. Einen Teil dieser Leitung ersetzen wir durch einen variablen Widerstand des Stöpselrheostaten, welcher andererseits in einen zweiten Stromkreis mit einer bekannten elektromotorischen Kraft eingeschaltet werden kann. In diesem befindet sich wieder ein Stromwender — hier nicht gezeichnet —, um eine Potentialdifferenz auch im entgegengesetzten Sinne einführen zu können. Im Auf-

fangegefäss der Strahlelektrode und im Reagenzglas des Capillarelektrometers befinden sich die nämlichen Elektrolyte; es heben sich bei beiden also die Potentialdifferenzen Quecksilber gegen Elektrolyt heraus. Das Capillarelektrometer müsste nun, wenn keine elektromotorische Kraft eingeschaltet ist, das Maximum der Oberflächenspannung zeigen, unter der Voraussetzung, dass die Strahlelektrode keine Ladung gegen den Elektrolyten zeigt. Wir ermitteln die Elektrometercurve für den betreffenden Elektrolyten und bestimmen in ihr dann die Lage des Zerreisspunktes der Strahlelektrode. Da die Gegend des Maximum ein sehr schwach gekrümmter Teil der Curve ist, kann mit Sicherheit über den höchsten Punkt schwer entschieden werden und es wurde daher, zur Annäherung an diesen, folgendes Verfahren angewendet.

Schalten wir in unsern beschriebenen Stromkreis die gleiche elektromotorische Kraft einmal im einen Sinne und dann entgegengesetzt ein, so müsste, wenn Aufstieg zum und Abstieg vom Maximum symmetrisch zu diesem liegen, in beiden Fällen der gleiche Ausschlag im Elektrometer erfolgen, vorausgesetzt, dass wir wirklich vom Maximalpunkt ausgegangen waren. Wenn aber an der Strahlelektrode das Maximum der Oberflächenspannung nicht ausgebildet ist, so giebt unser Verfahren, wie das am besten durch eine genaue Beschreibung eines Versuches illustriert wird, unzweifelhaft die Lage des Ausgangspunktes in der Elektrometercurve, vor oder nach dem Maximum, an.

Bei den nachstehenden Untersuchungen wurden je 3 Einschaltungen nach beiden Seiten hin gemacht. Wie aus den beigelegten Zeichnungen I bis V[29]) ersichtlich, werden die Druckänderungen für das Capillarelektrometer in der Nähe des Maximum, wegen der schwachen Krümmung der Curve, sehr gering. Dazu kommt, dass man (bei den Bestimmungen der H_2SO_4-Curve besonders) schon zu so relativ hohen elektromotorischen Kräften gelangt, dass der Nullpunkt im Elektrometer nach den Messungen stetig verschoben wird. Um eine grössere Genauigkeit der Manometerablesungen zu erreichen, wurde, für die HCl-Untersuchungen, ein Wassermanometer benutzt, das Differenzen bis zu 2,2 m ab-

[29]) Als Abscissen sind die elektromotorischen Kräfte, in Teilen eines Accumulators, als Ordinaten die Compensationsdrucke aufgetragen.

zulesen gestattete. Die Curven zeigen, dass hier schon wenige Millimeter Differenz einen wesentlichen Einfluss ausüben.

Für die Untersuchung der $^1/_{10}$HCl-Lösung wurde ein anderes, etwas weniger empfindliches Capillarelektrometer, als in den andern Fällen, verwendet.

Es ergab sich, dass für die H_2SO_4-Bestimmung und für $^1/_{10}$ Normal-HCl-Lösung kein Punkt der Curve auffindbar war, der höher als der für die Strahlelektrode gefundene Wert gelegen hätte. Man könnte also hiermit und ausserdem gestützt auf die Ermittelungen des Herrn Paschen annehmen, dass die Bedingungen für die Richtigkeit der Strahlelektroden im Sinne der von Helmholtzschen Theorie in diesen Fällen erfüllt sind. Anders war es bei der $^1/_{100}$HCl-Lösung, bei der auch Herr Paschen, wie erwähnt, eine Abweichung gefunden hatte. Wir wollen die genauen Daten folgen lassen. Die Compensation für den Wert am Zerreisspunkt wurde bei vier, durch andere Messungen getrennte, Bestimmungen durch folgende Drucke hergestellt: 1692 mm, 1699 mm, 1696 mm und 1697 mm. Als Mittel ergiebt sich 1696 mm.

Nun wurde in einem bestimmten Sinne die elektromotorische Kraft von 0,056 Accumulator (1 Acc. = 2,10 Volt) eingeschaltet. Der dabei erfolgende Ausschlag wurde durch einen Druck von 1596 mm compensiert. Aus der Curve entnehmen wir, dass diesem eine elektromotorische Kraft von 0,206 Acc. entspricht. Folglich entspricht dem Werte am Zerreisspunkt die elektromotorische Kraft von $0{,}206 + 0{,}056 = 0{,}262$ Acc. Dazu gehört aber der Compensationsdruck 1696 mm. Zur Controlle werden die elektromotorischen Kräfte 0,032 Acc. und 0,022 Acc. im gleichen Sinne eingeschaltet. Sie führen auf Werte für den Zerreisspunkt von 1689 mm und 1695 mm. Als Mittel ergiebt sich 1692 mm. Der höchste in der Curve ermittelte Punkt entsprach aber einem Drucke von 1706 mm. Bei der Einschaltung obiger elektromotorischer Kräfte im entgegengesetzten Sinne wurde der Wert 1701 mm in allen Fällen angenommen. Wohl zuckte der Meniskus im Elektrometer bei den Einschaltungen um einen kleinen Bruchteil eines Scalenteils, so dass wohl eine geringe Abweichung von diesem Werte noch zu verzeichnen gewesen wäre; indessen ist darauf verzichtet worden, derartige Ablesungen zu machen. Die Genauigkeit der capillarelektro-

metrischen Messungen lässt sich hier eben nicht weiter treiben. [illegible] elektrode sind in den Zeichnungen mit einem ↓ versehen worden.

Unzweifelhaft erscheint durch diese Gruppe von Beobachtungen, dass in diesem Falle der für den Zerreisspunkt der Strahlelektrode geltende Wert der Oberflächenspannung nicht in den Maximalpunkt der Curve fällt. Es lässt sich aber nicht genau angeben, wie weit von diesem entfernt er liegt.

Da für $^1/_{10}$HCl-Lösung eine ähnliche Abweichung nicht constatiert werden konnte, erschien es wünschenswert, festzustellen, bei welcher Concentration dieses Elektrolyten wohl die Abweichung beginne. Zu diesem Zweck wurden $^1/_{40}$ und $^1/_{70}$HCl-Lösung untersucht und bei beiden ebenfalls eine Abweichung gefunden. In Bezug auf die gewonnenen Daten verweisen wir auf die Zeichnungen I bis V, da ja die genaue Bestimmung des Maximums so unsicher ist, dass doch keine bindenden Schlüsse gezogen werden können. Wahrscheinlich gemacht ist dadurch aber, dass auch für die $^1/_{10}$HCl-Lösung eine, wenn auch geringe, Abweichung vorhanden ist: wir können sie nur nicht mit diesen Hilfsmitteln constatieren.

Die Untersuchungen wurden auch auf NaCl- und KCl-Lösungen ausgedehnt: sie mussten aber abgebrochen werden, da das Elektrometerquecksilber in Berührung mit ihnen, wie auch Herr Ostwald[30]) gefunden hat, bald unbeweglich wurde.

Wir können nun aber die Messungen der elektromotorischen Kräfte in unsern Ketten dazu benutzen, um den Betrag der Potentialdifferenz zwischen der Strahlelektrode und der verdünnten Lösung, unter Voraussetzung der Richtigkeit der theo[illegible] z. B. in einem Falle $a - b = S\,|\,^1/_{10} + {}^1/_{10}\,|\,^1/_{100} - S\,|\,^1/_{100}$ [illegible] ergiebt sich, unter der Annahme, dass $S\,|\,^1/_{10} = 0$ ist, direct $S\,|\,^1/_{100}$.

In dieser Weise sind in folgender Tabelle die untersuchten Ketten benutzt worden. Es ergiebt sich für:

[30]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie I, S. 583 (1887).

HCl:	$S \mid {}^{1}/_{40} =$	$\begin{cases} -0{,}0135 \\ -0{,}0163 \end{cases}$	Volt
	$S \mid {}^{1}/_{70} =$	$\begin{cases} -0{,}0190 \\ -0{,}0184 \end{cases}$	-
	$S \mid {}^{1}/_{100} =$	$\begin{cases} -0{,}0208 \\ -0{,}0200 \end{cases}$	-
	$S \mid {}^{1}/_{200} =$	$\begin{cases} -0{,}0191 \\ -0{,}0220 \end{cases}$	-
	$S \mid {}^{1}/_{500} =$	$\begin{cases} -0{,}0293 \\ -0{,}0315 \end{cases}$	-
	$S \mid {}^{1}/_{1000} =$	$\begin{cases} -0{,}0504 \\ -0{,}0555 \end{cases}$	-
NaCl:	$S \mid {}^{1}/_{100} =$	$\begin{cases} 0{,}0064 \\ 0{,}0065 \end{cases}$	-
	$S \mid {}^{1}/_{200} =$	$\begin{cases} 0{,}0083 \\ 0{,}0079 \end{cases}$	-
	$S \mid {}^{1}/_{400} =$	$\begin{cases} 0{,}0091 \\ 0{,}0084 \end{cases}$	-
	$S \mid {}^{1}/_{800} =$	$\begin{cases} 0{,}0081 \\ 0{,}0076 \end{cases}$	-

Wir sehen, dass die Potentialdifferenz zwischen Strahlelektrode und Elektrolyt mit dessen wachsender Verdünnung dem absoluten Werte nach zunehmen muss. Der Grössenordnung nach fügen sich die gefundenen Werte in die von uns ermittelten ungefähren Abweichungen vom Maximum.

§ 6. Berechnung der „Lösungstension".

Wir können nun noch, unter der Annahme, dass die Strahlelektrode gegen ${}^{1}/_{10}$HCl-Lösung keine Potentialdifferenz zeigt, die von Herrn Nernst[31]) mit dem Namen der „Lösungstension" bezeichnete Grösse, die in den Vorgängen an der Grenze der unpolarisierbaren Elektrode und des Elektrolyten eine wichtige Rolle spielt, berechnen. Es ist:

$$\varphi = 0{,}0577 \cdot \log \frac{P}{c R^{-}},$$

wobei φ die Potentialdifferenz (von uns gemessen als $S \mid {}^{1}/_{10} + {}^{1}/_{10} E$), P die Lösungstension, c die Concentration, R

[31]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie IV, S. 129 (1889).

den osmotischen Druck eines die Volumeneinheit einnehmenden g-Ions $= 2{,}414 \cdot 10^{10}$ bedeuten. Dabei ist angenommen, dass in $^1/_{10}$HCl-Lösung alle Atome in Ionen dissociiert sind (wahrscheinlich sind nur 80 % dissociiert).

Wenn wir den gefundenen Wert für die HCl-Lösung einsetzen, so ergiebt sich:

$$0{,}5421 = 0{,}0577 \cdot \log \frac{P}{0{,}1 \cdot 2{,}414 \cdot 10^{10}}$$

und daraus

$$\mathbf{P = 5{,}97 \cdot 10^{18}}\ [c^{-1} g\, s^{-2}].$$

§ 7. Zusammenfassung und Schluss.

Wir fassen als Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen zusammen, dass die bisher verwendeten Tropfelektroden keine so einwandfreien Apparate sind, dass man mit ihnen einzelne Summanden des Gesamtbetrages der elektromotorischen Kraft in einer Kette direct bestimmen könnte. Wenn es gelingt, den Betrag der Ladung zwischen Elektrode und Elektrolyt mit der wünschenswerten Genauigkeit zu bestimmen, werden die oben gefundenen Werte durch einfache Correctionen eine für diese fundamentalen Fragen wichtige Bedeutung erlangen können.

Von Interesse wäre zu untersuchen, ob durch weitere Steigerung der Ausflussgeschwindigkeit, als uns möglich war, die Strahlelektroden zu verbessern sind.

Ihre Benutzung hat uns indirect zu einer erneuten Bestätigung der Nernst-Planckschen Theorie zur Berechnung der gesamten elektromotorischen Kraft von Ketten mit verschieden concentrierten Lösungen desselben oder gleich concentrierten Lösungen verschiedener binärer Elektrolyte geführt.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt; dem Director dieses Instituts, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Kundt, sowie Herrn Privatdocenten Dr. Arons für ihre freundliche Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen, ist mir dringendes Bedürfnis.

Thesen.

I.

Die Hypothese von Warburg, nach welcher im Capillarelektrometer ein „Leitungs"strom entsteht, verdient die vollste Beachtung.

II.

Die Frage, ob die Schwingungsebene und die Polarisationsebene des Lichtes auf einander senkrecht stehen oder ob sie zusammenfallen, ist eine physiologische, keine physikalische.

III.

Die allgemeine Chemie hat ihre grössten Erfolge der Anwendung physikalischer Methoden zu verdanken.

VITA.

Natus sum Henricus Hartmann, Berolini Id. Nov. anno h. s. LXI patre Augusto, matre Elisa de gente Blondy.

Fidei addictus sum evangelicae.

Litterarum elementis Berolini in gymnasio regio quod dicitur reale imbutus et maturitatis testimonio instructus autumno anni LXXIX universitatem Berolinensem adii, ut studiis et mathematicis et quae ad rerum naturam spectant operam darem.

Vere anni LXXXI numero civium universitatis Gottingensis adscriptus ibi per sex menses versatus sum. Tum universitatem Tubingensem adii.

Postremo Berolini ex vere LXXXIV studiis mathematicis operam dare perrexi. Quo tempore et lectionibus adfui clarissimorum virorum de Helmholtz et Kundt et in laboratorio physico experimentis physicis operam dedi.

Docuerunt me viri doctissimi in universitate Georgia Augusta:

Listing et Schwarz,

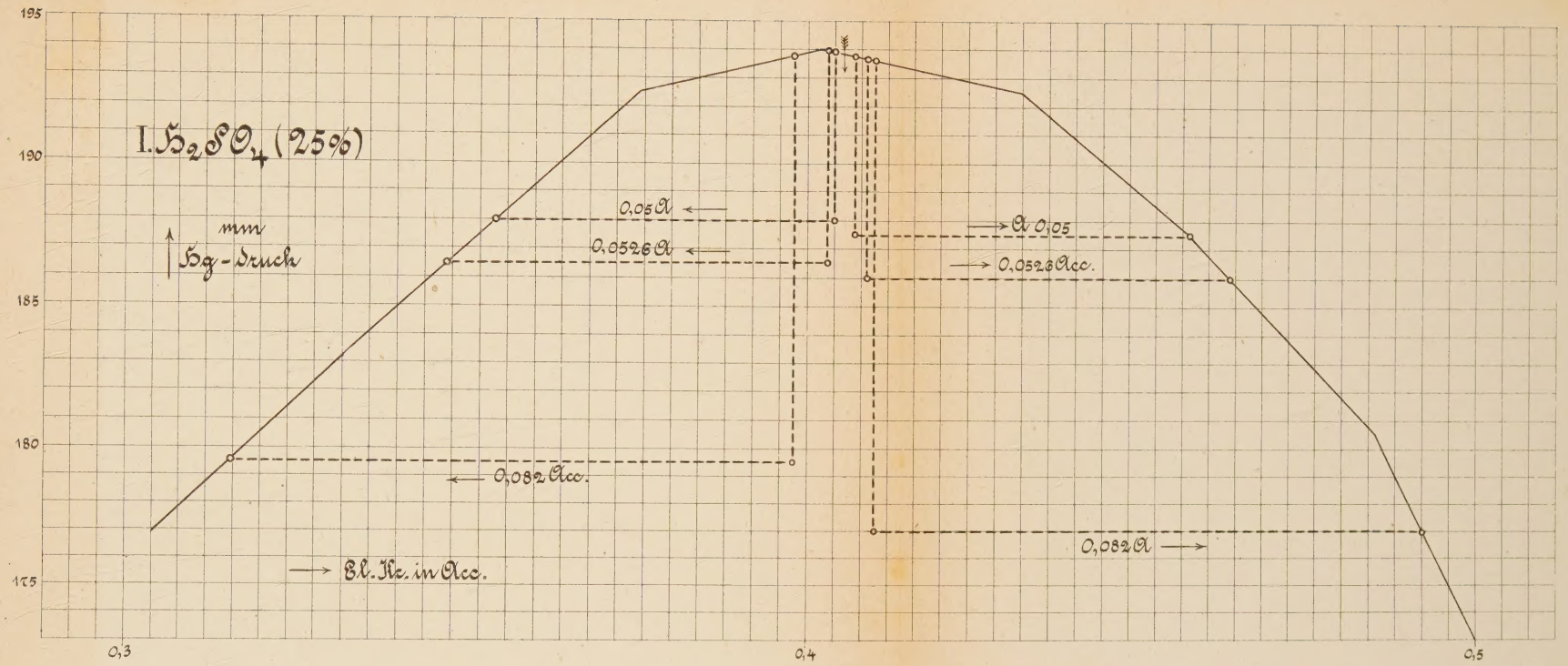
in universitate Tubingensi:

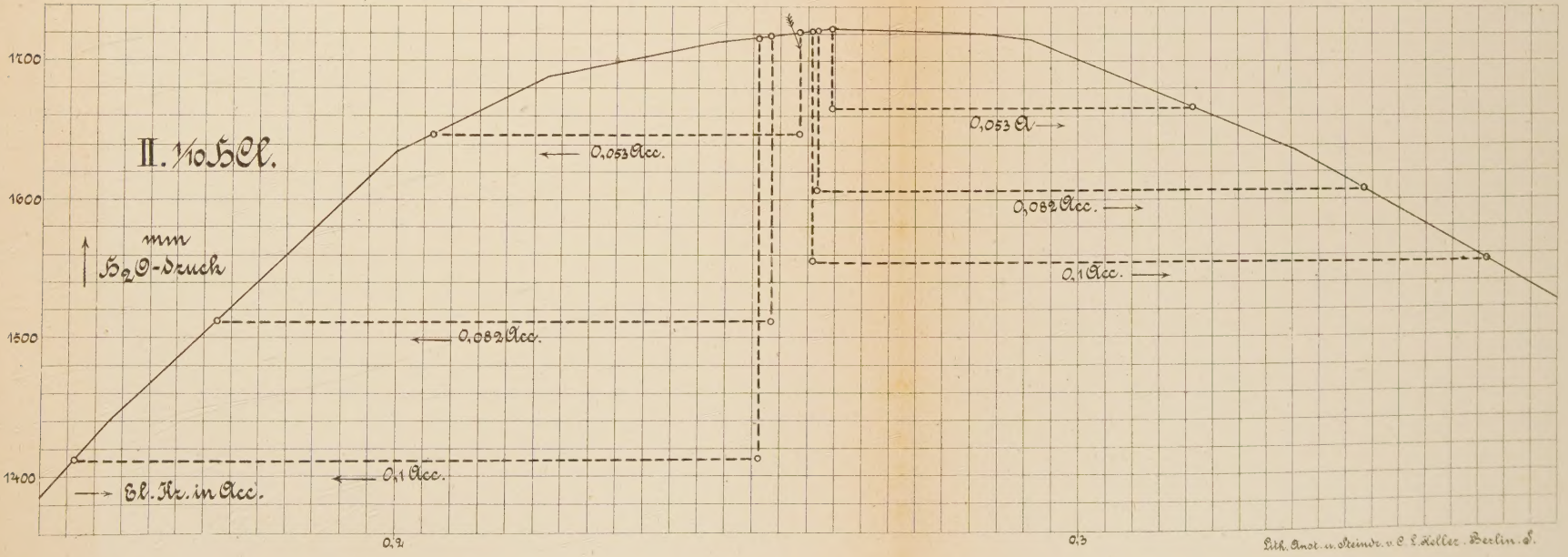
du Bois-Reymond, Kugler, Milner, Pfleiderer, Reusch, Sigwart,

Berolini:

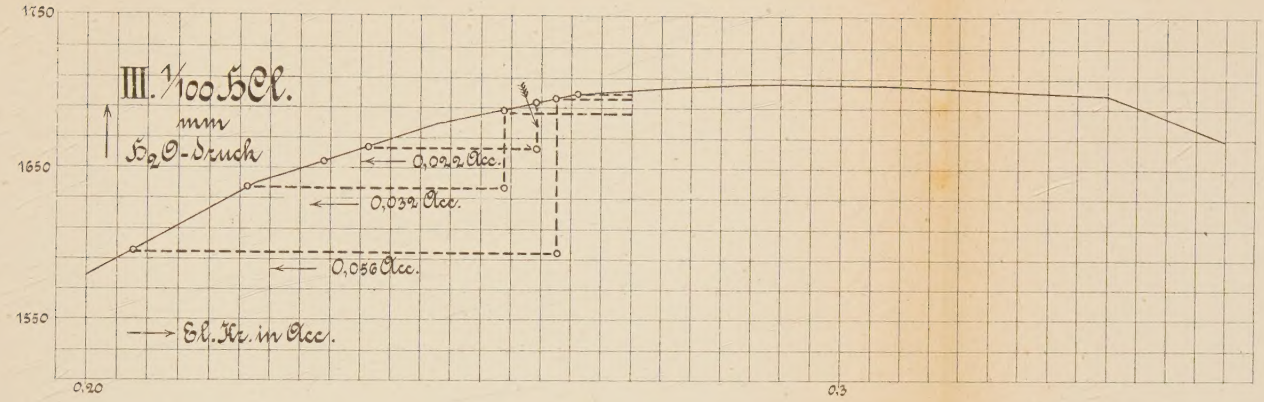
Arons, de Bezold, Dilthey, Fuchs, de Helmholtz, de Hofmann (†), Kayser, Kirchhoff (†), Kronecker (†), Kummer (†), Kundt, Stenger (†), Tiemann, Wangerin, Weierstrass, Zeller.

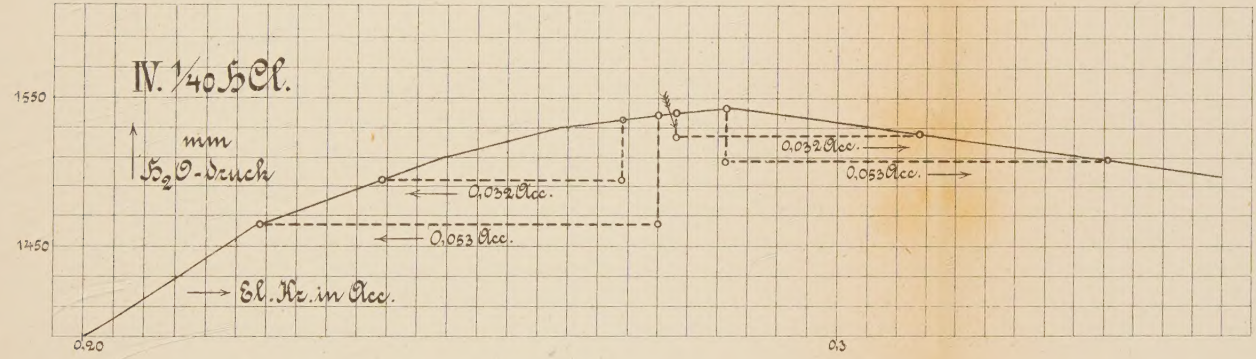
Quibus omnibus viris optime de me meritis, imprimis autem viro illustrissimo Kundt gratias ago quam maximas.

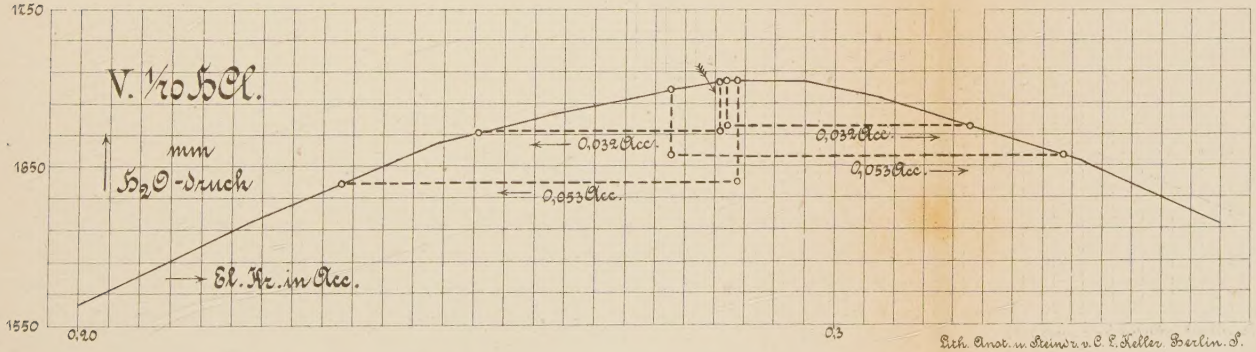




Lith. Anst. u. Steindr. v. C. L. Keller. Berlin. S.







Lith. Anst. u. Steindr. v. C. L. Keller, Berlin. S.